



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0075228
Application Number

출 원 년 월 일 : 2002년 11월 29일
Date of Application NOV 29, 2002

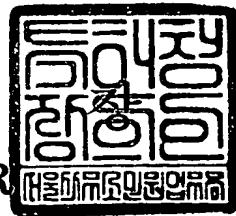
출 원 인 : 주식회사 효성
Applicant(s) HYOSUNG CORPORATION



2003 년 10 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER





1020020075228

출력 일자: 2003/10/16

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.11.29
【발명의 명칭】	폴리우레탄 탄성사의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	A Process for preparing Polyurethane Elastic Fiber and the Fiber produced by the process
【출원인】	
【명칭】	주식회사 효성
【출원인코드】	1-1998-700326-1
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2001-049222-6
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2001-049223-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이태우
【성명의 영문표기】	LEE, Tae Woo
【주민등록번호】	720522-1850826
【우편번호】	431-080
【주소】	경기도 안양시 동안구 호계동 (주)효성 기숙사 104호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서승원
【성명의 영문표기】	SEO, Seung Won
【주민등록번호】	530915-1143511
【우편번호】	435-040
【주소】	경기도 군포시 산본동 백두 한양아파트 991동 2102호
【국적】	KR



1020020075228

출력 일자: 2003/10/16

【발명자】

【성명의 국문표기】 장승현

【성명의 영문표기】 JANG, Seung Hyun

【주민등록번호】 730316-1626716

【우편번호】 503-050

【주소】 광주광역시 남구 방림동 라인효친 204동 1401호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
김학제 (인) 대리인
문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】 13 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 4 항 237,000 원

【합계】 266,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통



I020020075228

출력 일자: 2003/10/16

【요약서】

【요약】

본 발명은 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법 및 그에 의해 제조된 탄성사에 관한 것으로, 보다 상세하게는 50,000 내지 500,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체를 15,000 내지 100,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리우레탄과 혼합하여 방사하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성사의 제조방법 및 그에 의해 제조된 폴리우레탄 탄성사에 관한 것이다.

본 발명에 의해 제조된 폴리우레탄 탄성사는 열세트성이 우수할 뿐만 아니라, 종래 폴리우레탄 탄성사 대비 기본 물성 변화율이 매우 낮으므로, 우수한 열세트성이 요구되는 제품 생산에 기존 공정 조건의 변동없이 바로 적용하여 사용될 수 있다.



1020020075228

출력 일자: 2003/10/16

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리우레탄 탄성사의 제조 방법 {A Process for preparing Polyurethane Elastic Fiber and the Fiber produced by the process}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법, 및 그에 의해 제조된 탄성사에 관한 것으로, 보다 상세하게는 50,000 내지 500,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체를 15,000 내지 100,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리우레탄과 혼합하여 방사하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성사의 제조방법 및 그에 의해 제조된 폴리우레탄 탄성사에 관한 것이다.

<2> 폴리우레탄은 일반적으로 고분자량의 디올 화합물인 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양말단에 이소시아네이트기를 가지는 예비 중합체(prepolymer)를 얻는 1차 중합반응과, 상기 예비 중합체를 적절한 용매에 용해시킨 후 그 용액에 디아민계 또는 디올계 쇄연장제를 첨가하여 반응시키는 2차 중합반응에 의해 제조된다.

<3> 폴리우레탄 섬유는 일반적으로 폴리우레탄을 함유하는 방사액을 노즐을 통해 압출하면서 가열 기체에 의해 용매를 증발, 건조시키는 건식방사; 폴리우레탄을 함유하는 방사액을 노즐을 통해 수욕 중에 압출함으로써 압출과 동시에 중합체를 섬유상으로 응고시키는 습식방사; 말단 이소시아네이트기를 지닌 예비 중합체 용액을 노즐을 통해 아민계 쇄연장제를 함유하는 반응액 중

에 압출시켜 쇄연장 반응시키는 화학방사: 또는 폴리우레탄을 가열용융상태에서 노즐을 통해 압출하고 냉각시키는 용융방사법을 통해 제조된다.

<4> 이와 같이 제조된 폴리우레탄 섬유는 용도에 따라 아크릴, 울, 면, 견 등과 같은 다른 여러 가지 섬유와 조합되어 사용될 수 있으며, 특히 폴리우레탄사를 85종량% 이상 함유하는 탄성섬유를 스판덱스라 한다.

<5> 폴리우레탄 섬유는 높은 탄성을 갖는 고유의 특징 때문에 다양한 용도로 활발하게 사용되고 있으며, 그 용도 범위의 확대에 따라 기존의 폴리우레탄 섬유에 새로운 부가적인 특성이 계속하여 요구되고 있다. 지금까지 내열성 및 탄성 회복력이 더욱 강화된 폴리우레탄 섬유가 다수 개발되었으며, 최근에는 높은 열세트성을 갖는 폴리우레탄 섬유에 대한 수요가 점차 증가하고 있다.

<6> 이에 대응하여, 그간 폴리우레탄 섬유의 열세트성을 개선하기 위한 노력이 계속되어 왔다. 예를 들어, 일본국 특허공고공보 소63-53287호 및 소63-53288호에는 각각 디이소시아네이트 이량체 또는 미분말 실리카와 같은 특정 첨가물을 첨가하여 제조된 폴리우레탄을 이용하여 폴리우레탄 탄성사의 열세트성을 개선하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이들 방법은 상기 첨가물을 폴리우레탄 중합반응물 중에 균일하게 분산하는 것이 어렵고 적절한 혼합 조건을 선택하는 것이 어려우며 중합 반응 자체가 복잡해지는 등의 문제가 있다.

<7> 다른 방법으로, 일본국 특허공고공보 소43-639호에서는 중합체 디올과 상기 중합체 디올의 1내지 3몰 배의 저분자량 디올의 혼합물과 디이소시아네이트기를 함유한 화합물을 반응시켜 수산기 말단을 갖는 예비 중합체와 이소시아네이트 말단을 갖는 예비 중합체를 제조한 후, 양자를 반응시켜 폴리우레탄 중합체를 얻는 방법을 기술하고 있다. 그러나, 이 방법으로 얻어진 폴리우레탄은 용융방사에만 적용될 수 있다는 한계를 가지고 있다.

<8> 또한, 대한민국 특허공개공보 제 2001-5854호에서는 서로 점도가 비교적 근사한 이소시아네이트 말단 예비 중합체와 수산기 말단 예비 중합체를 얻은 후에 양자를 반응시켜 수득한 유동상태의 폴리우레탄 중합체를 연속적으로 노즐을 통해 압출하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성사의 제조방법에 대해 기술하고 있다. 이 방법에 따르면 상기 두 가지 예비 중합체가 유사한 점도를 가지기 때문에 2차 중합 반응시 각 성분의 균일한 혼합이 가능하고 교반 효과의 향상과 방사 안정성의 개선을 달성할 수 있다고는 하나, 종래의 폴리우레탄 탄성사 제조방법에 비해 공정이 매우 복잡해질 뿐만 아니라, 교반 효과 및 방사 안정성의 향상은 공정 조건의 조작을 통해서도 비교적 쉽게 이루어질 수 있으므로, 실용성이 그다지 크지 않다는 단점을 가지고 있다.

<9> 한편, 일본국 특허공개공보 평7-316922호에서는 폴리우레탄 탄성사의 열세트성을 향상시킬 수 있는 비교적 간단한 방법을 제시하고 있는데, 이 방법은 기본적으로 종래의 방식을 통하여 폴리우레탄 탄성사를 제조함에 있어, 폴리우레탄 성분의 일부를, 2차 중합반응의 쇄연장제로서 디올을 사용하여 제조한 열가소성 폴리우레탄으로 대체하는 방안을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법에 의하면 폴리우레탄 탄성사의 열세트성은 향상되나, 폴리우레탄 탄성사의 주요한 특징인 신도가 저하되고 불필요한 모듈러스의 급격한 상승이 초래되는 단점이 있다.

<10> 또한, 수평균 분자량 5,000 미만의 저분자량의 스틸렌 무수 말레산계 공중합체를 사용하여 종래의 방식을 통하여 제조된 폴리우레탄 중합물의 일부를 대체하는 방법도 기술되어 있으나, 열세트성 향상 및 원사의 기본 물성 유지 측면을 고려하는 경우 바람직하지 않다.

<11> 대한민국 특허공개 제 2001-16788호에서는 일반적인 건식방사법으로 폴리우레탄 섬유를 생산하는 과정 중 방사후에 별도의 열처리 단계를 거침으로써 원사의 열세트성을 향상시키는 방법에 대하여 기술하고 있다. 그러나 이 방법 역시 기존의 방사 설비 이외에 부가적인 설비를 필요

로 하며, 더욱이 원사에 불필요한 열화를 가함으로써 원사의 열세트성은 향상되나 신도 및 모듈러스와 같은 기본 물성이 저하되는 단점을 가지고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명자들은 상기와 같은 종래 기술의 문제점들을 해결하여, 탄성사의 특성뿐만 아니라 열세트성도 우수한 폴리우레탄 탄성사를 경제적으로 제조하고자 예의 노력한 결과, 종래의 폴리우레탄 중합체 용액에 특정 범위의 분자량을 가진 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체를 소정의 양으로 혼합하여 방사함으로써 종래의 생산 공정 조건 및 설비의 변경 없이 종래의 폴리우레탄 탄성사가 지닌 기본 물성을 그대로 유지하고, 특히 종래의 방식으로 생산되는 폴리우레탄 탄성사 비하여 200% 모듈러스의 급격한 변동 또는 신도의 현저한 저하 없이 열세트성이 크게 향상된 폴리우레탄 탄성사를 수득할 수 있음을 확인하고 본 발명에 이르게 되었다.

<13> 다시 말해, 본 발명은 종래 폴리우레탄 탄성사의 우수한 물성을 유지하면서 열세트성이 크게 향상된 폴리우레탄 탄성사를 별도의 추가적 설비 또는 생산 공정의 변경없이 제조할 수 있는 신규한 폴리우레탄 탄성사의 제조방법 및 그에 따라 제조된 열세트성이 현저히 향상된 탄성사를 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <14> 상기 목적을 위해 본 발명은 50,000 내지 500,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체를 15,000 내지 100,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리우레탄과 혼합하여 방사하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성사의 제조방법을 제공한다.
- <15> 추가로, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된, 열세트성이 우수하며 종래의 방식으로 생산되는 폴리우레탄 탄성사의 기본물성을 유지하는 폴리우레탄 탄성사를 제공한다.
- <16> 이하, 본 발명에 따른 폴리우레탄 탄성사를 제조방법 및 그에 따라 제조되는 탄성사에 관해 보다 상세하게 설명한다.
- <17> 본 발명의 폴리우레탄 탄성사를 얻기 위해서는 50,000 내지 500,000의 수평균분자량을 가지는 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체와 15,000 내지 100,000 의 수평균 분자량을 갖는 폴리우레탄을 혼합하여 방사한다.
- <18> 본 발명에 사용되는 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체의 수평균 분자량이 50,000 미만인 경우에는 열세트성 향상 효과가 크지 않으며, 수평균 분자량이 500,000 초과인 경우에는 방사 안정성이 나빠지고 폴리우레탄 탄성사로서의 기본 물성을 심각하게 된다. 본 발명에 유용한 상기 폴리스티렌계 중합체의 예는 폴리스티렌, p-알킬폴리스티렌 특히 p-메틸폴리스티렌, 및 p-아릴폴리스티렌 를 포함하며, 상기 폴리스티렌계 공중합체의 예는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN), 스티렌-부타디엔 공중합체(SBS), 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 을 포함한다.



1020020075228

출력 일자: 2003/10/16

<19> 본 발명의 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체 대 폴리우레탄의 혼합비는 바람직하게는 1:99 내지 30:70(w/w)이며, 보다 바람직하게는 1:99 내지 25:75(w/w)이다. 폴리스티렌계 중합체의 혼합비가 1 중량부 미만인 경우에는 최종 폴리우레탄 탄성사의 열세트성 향상 효과를 얻을 수 없으며, 혼합비가 30 중량부를 초과하는 경우에는 방사 안정성이 나빠지고 폴리우레탄 탄성사로서의 기본 물성을 심각하게 상실하게 된다. 본 발명에 있어서, 방사방법은 특별히 제한되지 않으며, 화학방사를 제외한 기존의 건식방사, 습식방사 및 용융방사법을 그대로 사용할 수 있다.

<20> 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 폴리우레탄 탄성사는 종래 폴리우레탄과 동등한 기본 물성, 예를 들어 신도 및 200% 모듈러스를 유지하면서도, 종래 폴리우레탄 탄성사에 비해 현저히 향상된 열세트성을 가진다.

<21> 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명 하지만, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

<22> [실시예]

<23> 본 발명에 의한 폴리우레탄 탄성사의 열세트성 및 모듈러스을 측정하기 위한 측정방법에 대하여 먼저 상술한다.

<24> 1) 열세트성:

<25> 생산된 원사를 100% 신장한 후, 대기에 노출된 상태로 160°C에서 1분간 열처리한다. 이 후 실온으로 냉각한 다음, 원사의 길이를 측정하여 하기 식에 따라 원사의 열세트성을 계산한다:

<26> 열세트성(%) = { (열처리후 길이-초기 길이)/(신장 길이-초기 길이) } x 100.

<27> 2) 모듈러스:

<28> 생산된 원사를 5cm 길이로 절단하여 500mm/분의 속도로 200% 신장한 상태에서, 인스트론(INSTRON)사의 인스트론 5565를 사용하여 20°C, 65% 습도 조건하에서 원사의 모듈러스를 측정한다.

<29> 실시예 1

<30> 수평균 분자량 100,000의 폴리스티렌을 디메틸아세트아미드(DMAC) 용매에 완전히 용해시킨 폴리스티렌 중합체 용액을 종래 공지된 방법으로 제조된 수평균 분자량 100,000의 폴리우레탄 중합물 용액(폴리우레탄 : DMAC 용액)에 폴리우레탄 질량을 기준으로 하여 10:90(w/w)의 비율로 혼합하여 방사액을 준비하고, 상기 방사원액을 방사 구금을 통해 공기 중 또는 질소 중으로 압출시켜 건식 방사하였다. 방사 온도 및 권취속도 등의 방사 조건은 종래 공지된 방법으로 제조되는 폴리우레탄 탄성사의 제조 조건과 동일하다.

<31> 제조된 폴리우레탄 탄성사의 열세트성과 기본 물성(신도 및 200% 모듈러스)을 기준의 폴리우레탄 탄성사(Creora, (주)효성)와 비교하여 하기 표 2에 나타내었다.

<32> 실시예 2 내지 5



1020020075228

출력 일자: 2003/10/16

<33> 첨가되는 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체의 종류와 수평균 분자량 및 종래의 방식으로 제조된 폴리우레탄 중합물과의 혼합비(w/w)를 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 탄성사를 제조하였다.

<34> 각 실시예에 따른 폴리우레탄 탄성사의 열세트성과 기본 물성을 기준의 폴리우레탄 탄성사(Creora, (주)효성)와 비교하여 하기 표 2에 나타내었다.

<35> 비교예 1 내지 3

<36> 첨가되는 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체의 종류와 수평균 분자량 및 종래의 방식으로 제조된 폴리우레탄 중합물과의 혼합비(w/w)를 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 탄성사를 제조하였다.

<37> 각 실시예 및 비교예에 따른 폴리우레탄 탄성사의 열세트성과 기본 물성을 기준의 폴리우레탄 탄성사(Creora, (주)효성)와 비교하여 하기 표 2에 나타내었다.

<38> 【표 1】

	폴리스티렌계 (공)중합체	(공)중합체의 수평균 분자량	혼합비(w/w)
실시예 1	폴리스티렌	100,000	10/90
비교예 1		10,000	
비교예 2		700,000	
비교예 3		100,000	
실시예 2	p-메틸폴리스티렌	150,000	10/90
실시예 3	SAN		
실시예 4	SBS		
실시예 5	ABS		

<39> 【표 2】

	열세트성(%)	200% 모듈러스		신도	
		측정치(g/d)	기존대비 변화율(%)	측정치(%)	기존대비 변화율(%)
실시예1	70.7	0.15	-4	670	8
비교예1	40	0.11	-29	630	2
비교예2	84	0.07	-50	850	37
비교예3	85	0.06	-61	900	45
실시예2	68	0.14	-11	690	11
실시예3	69	0.14	-11	630	2
실시예4	65	0.16	2	600	-3
실시예5	65	0.17	9	580	-6

<40> 상기 표 2로부터, 본 발명의 방법에 따른 폴리우레탄 탄성사의 경우, 65% 이상의 높은 열세트성을 가지는 동시에, 탄성사의 200% 모듈러스 및 신도 특성도 우수하여, 종래 폴리우레탄 탄성사와 비교하여 기본 물성 변화율이 15% 이내에 불과함을 알 수 있다.

<41> 한편, 비교예 1 내지 3의 경우, 본 발명의 범위에 미치지 못하는 분자량을 가지는 폴리스티렌을 첨가하여 제조된 폴리우레탄 탄성사(비교예 1)는, 열세트성이 좋지 않을 뿐만 아니라 종래 폴리우레탄 탄성사의 물성저하 역시 현저하다. 반면, 본 발명의 범위를 초과하는 분자량을 가진 폴리스티렌을 첨가하여 제조된 폴리우레탄 탄성사(비교예 2) 및 본 발명의 범위를 초과하는 양의 폴리스티렌첨가하여 제조된 폴리우레탄 탄성사(비교예 3)는, 열세트성은 우수하나 200% 모듈러스 및 신도등의 물성이 현저히 퇴화하는 결과를 보였다.

【발명의 효과】

<42> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 의해 제조된 폴리우레탄 탄성사는 열세트성이 우수할 뿐만 아니라, 종래 폴리우레탄 탄성사 대비 기본 물성 변화율이 매우 낮으므로, 우수한 열세트성이 요구되는 제품 생산에 기존 공정 조건의 변동없이 바로 적용하여 사용될 수 있다.



1020020075228

출력 일자: 2003/10/16

【특허청구범위】

【청구항 1】

50,000 내지 500,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체를 15,000 내지 100,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리우레탄과 혼합하여 방사하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체와 폴리우레탄을 1:99 내지 30:70(w/w) 비율로 혼합하여 방사하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 폴리스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌계 공중합체는 폴리스티렌, p-알킬폴리스티렌, p-아릴폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN), 스티렌-부타디엔 공중합체(SBS), 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS)로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 중합체인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.

【청구항 4】

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 폴리우레탄 탄성사.